

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-302144

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 1/28	LAN		C 0 8 L 1/28	LAN
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	N
C 0 8 F 251/02	MQA		C 0 8 F 251/02	MQA
C 0 8 J 7/00	3 0 4		C 0 8 J 7/00	3 0 4
7/04	CED		7/04	CEDK
審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-142334

(22) 出願日 平成8年(1996)5月14日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 古橋 繁樹

埼玉県岩槻市金重173-10

(72) 発明者 高橋 照士

東京都北区志茂3-33-5

(72) 発明者 田中 興一

埼玉県与野市上落合1090

(54) 【発明の名称】 エネルギー線硬化型樹脂組成物及び該組成物の硬化膜層を有するトリアセチルセルロースフィルム

(57) 【要約】

【課題】 トリアセチルセルロースフィルム上に形成した紫外線硬化型樹脂からなるハードコート層、ノングレア層とトリアセチルセルロースフィルムの密着性の改善。

【解決手段】 官能基を5つ以上有するモノマーを含有するエネルギー線硬化型樹脂100重量部に対してセルロース系樹脂を2～10重量部含有させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】官能基を5つ以上有するモノマーを含有するエネルギー線硬化型樹脂100重量部に対してセルロース系樹脂を2～10重量部含有するエネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項2】溶剤を除くエネルギー線硬化型樹脂組成物中の、官能基を5つ以上有するモノマーの含量が40～60重量%である請求項1のエネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項3】官能基を5つ以上有するモノマーがアクリル系モノマーである請求項1又は2のエネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項4】単官能(メタ)アクリル系モノマーを含有する請求項1ないし3のいずれか一項のエネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項5】溶剤を除くエネルギー線硬化型樹脂組成物中の、単官能(メタ)アクリル系モノマーの含量が5～30重量%である請求項4のエネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項6】光拡散材を含有する請求項1ないし5のいずれか一項のエネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項7】光拡散材がシリカ粒子又は有機系ポリマー粒子である請求項6のエネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項8】溶剤を除くエネルギー線硬化型樹脂組成物中の、光拡散材の含量が0.1～30重量%である請求項6又は7のエネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項9】請求項1ないし8のいずれか一項に記載のエネルギー線硬化型樹脂組成物の硬化膜層を有するトリアセチルセルロースフィルム。

【請求項10】硬化膜層に反射防止層を付与したことを特徴とする請求項9のトリアセチルセルロースフィルム。

【請求項11】請求項9又は10のトリアセチルセルロースフィルム層を有する偏光板。

【請求項12】偏光板が楕円偏光板である請求項11の偏光板。

【請求項13】請求項9又は10のフィルムを有する液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エネルギー線硬化型樹脂組成物及び該組成物の硬化膜層を有するトリアセチルセルロースフィルム及び前述のフィルムを使用した偏光板、楕円偏光板に関する。本発明のフィルムは、LCD、CRT、プラズマディスプレイ等の各種表示体の表面に用いられる耐擦傷性フィルム、ノングレアフィルムとして有用である。

## 【0002】

【従来の技術】LCD、CRT、プラズマディスプレイの各種表示体は、その表面の保護基板(透明あるいはノ

ングレア層を有する)を通して文字、図形等の視覚情報が観察されるようになっている。特に、液晶ディスプレイ等の表示体表面には、光シャッターの役目をする偏光素子が設けられているが、偏光素子自体が耐擦傷性に劣るため、透明プラスチックフィルム(一般的にはトリアセチルセルロースフィルム、即ちTACフィルムが用いられる)により保護されている。しかしながら、この透明プラスチックフィルム自体も耐擦傷性に劣り、近年、このような偏光板表面に耐擦傷性を持たせたものが開発されている。このような技術は、例えば特開平1-105738号公報、特開平6-157791号公報、特開平7-294740号公報に記載されている。

【0003】特開平1-105738号公報では、フィルム状の偏光素子に貼合して偏光板を構成するための、耐擦傷性、ノングレア性を付与した透明保護フィルムとしてトリアセチルセルロースフィルム(以降TACフィルムと略す)が用いられている。このフィルムは、未ケン化のTACフィルムの片面に、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂からなる硬化塗膜を設けることにより耐擦傷性に優れたTACフィルムとしている。

【0004】特開平6-157791号公報では、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対して溶剤乾燥型樹脂としてセルロース系樹脂を10重量部以上100重量部以下を含む塗料組成物をTACフィルム上に塗布し、電離放射線を照射して塗膜を硬化させ耐擦傷性を付与している。しかし、セルロース系樹脂は塗膜とTACフィルムの密着性向上に寄与しており、10重量部以上の添加はむしろ耐擦傷性を低下させることになる。

【0005】特開平7-294740号公報では、セルロース系樹脂の添加はTACフィルム上に形成したノングレア層との密着性には寄与するが、実施例では紫外線硬化型樹脂100重量部に対して1.5重量部の塗布膜の硬度が示されている。しかし、高耐久性条件下での密着性向上のためには1.5重量部では不十分である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来、TACフィルム上に、耐擦傷性を付与するためのハードコート層(フィラーを添加したノングレア層)を形成する際、TACフィルムとの密着性を改善するために、TACフィルムを溶解する酢酸エチル、メチルエチルケトン等の溶剤を用いてTACフィルムの表面を多少溶解しTACフィルムとハードコート層の密着性を向上させていたが、この方法ではTACフィルムの劣化、及びTACフィルムの白化により透明性を損ねる等の問題があった。

【0007】またハードコート層用の樹脂組成物として光拡散材を分散した樹脂組成物を使用する場合、TACフィルムとの密着性が低下する問題があった。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記に鑑み鋭意検討の結果、ハードコート性を低下させることな

く、TACフィルムとの密着を大幅に改善されるエネルギー線硬化型樹脂組成物を見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、(1)官能基を5つ以上有するモノマーからなるエネルギー線硬化型樹脂100重量部に対してセルロース系樹脂を2~10重量部含有するエネルギー線硬化型樹脂組成物、(2)溶剤を除くエネルギー線硬化型樹脂組成物中の、官能基を5つ以上有するモノマーの含量が40~65重量%である(1)又は(14)のエネルギー線硬化型樹脂組成物、(3)官能基を5つ以上有するモノマーがアクリル系モノマーである(1)又は(2)又は(14)のエネルギー線硬化型樹脂組成物、(4)単官能(メタ)アクリル系モノマーを含有する(1)ないし(3)のエネルギー線硬化型樹脂組成物、(5)溶剤を除くエネルギー線硬化型樹脂組成物中の、単官能(メタ)アクリル系モノマーの含量が5~30重量%である(4)又は(14)のエネルギー線硬化型樹脂組成物、(6)光拡散材を含有する(1)ないし(5)又は(14)のエネルギー線硬化型樹脂組成物、(7)光拡散材がシリカ粒子又は有機系ポリマー粒子である(6)又は(14)のエネルギー線硬化型樹脂組成物、(8)溶剤を除くエネルギー線硬化型樹脂組成物中の、光拡散材の含量が0.1~30重量%である(6)又は(7)又は(14)のエネルギー線硬化型樹脂組成物、(9)(1)ないし(8)又は(14)のエネルギー線硬化型樹脂組成物の硬化膜層を有するトリアセチルセルロースフィルム、(10)硬化膜層に反射防止層を付与したことを特徴とする(9)のトリアセチルセルロースフィルム、(11)(9)又は(10)のトリアセチルセルロースフィルム層を有する偏光板、(12)偏光板が楕円偏光板である(11)の偏光板、(13)(11)又は(12)のフィルムを有する液晶表示装置、に関する。

#### 【0009】

【発明の実施形態】本発明のエネルギー線硬化型樹脂組成物は、紫外線や電子線等のエネルギー線の照射により硬化する樹脂組成物である。このエネルギー線硬化型樹脂組成物は、官能基を5つ以上有するモノマーとセルロース系樹脂を必須成分として含有する。官能基を5つ以上有するモノマーとしては、例えば5官能以上(メタ)アクリレート等の5官能以上アクリル系モノマーがあげられる。その具体例としてはジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリレート、ジベンタエリスリトールとε-カプロラクトンとを反応させたヘキサ(メタ)アクリレート、3官能以上(メタ)アクリレート(例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等)と有機ポリイソシアネート(例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等)との反応物等が挙げられる。5官能以上(メタ)アクリレ

トの樹脂組成物中における含有割合は40~65重量%が好ましく、特に好ましくは45~65重量%である。5官能以上(メタ)アクリレートが40重量%未満である場合、その紫外線硬化皮膜の硬度、耐擦傷性が得られない。

【0010】本発明で使用するセルロース系樹脂の具体例としては、ニトロセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、アセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート等が挙げられる。セルロース系樹脂の樹脂組成物中の含有割合は、密着性や硬化皮膜の硬度の点から2~10重量%、好ましくは2重量%より多く10重量%未満、より好ましくは3重量%以上10重量%未満、さらに好ましくは3~9.5重量%程度がよい。またセルロース系樹脂の溶解溶剤としてトルエンを用いることができる。この溶剤は、TACを溶解せずに密着性を向上できるため、TACの白化を防止できる。

【0011】本発明のエネルギー線硬化型樹脂組成物には、例えば粘度を低下させる必要がある場合等、必要に応じ単官能(メタ)アクリル系モノマーを含有させることができる。単官能(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-シアノ(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド等が挙げらる。単官能(メタ)アクリレートの樹脂組成物中の含有割合は5~30重量%、好ましくは10~25重量%である。単官能(メタ)アクリレートの含有割合が5重量%未満である場合、紫外線硬化皮膜の基材との密着性が不十分となり、30重量%を越えると硬化皮膜の硬度が不十分となり好ましくない。

【0012】又、本発明のエネルギー線硬化型樹脂組成物には、例えばノングレア性の付与等、必要に応じ光拡散剤を含有することができる。光拡散剤としては、例えばシリカ粒子や有機系ポリマー粒子等があげられる。有機系ポリマー粒子としては、例えばポリメチルメタクリレート粒子、ポリスチレン粒子、ポリアミドイミド粒子、シリコン粒子等があげられる。溶剤を除くエネルギー線硬化型樹脂組成物中の光拡散剤の含量は、使用する光拡散剤の粒径に応じ適宜定められるが、通常0.1~30重量%、好ましくは0.5~25重量%程度である。

【0013】本発明のエネルギー線硬化型樹脂組成物には、例えば紫外線硬化皮膜の硬度を保持し、カールを抑える必要がある場合等、必要に応じ2~4官能(メタ)

アクリル系モノマーを含有することができる。2官能(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えばネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等があげられる。3官能(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば3官能(メタ)アクリレートがあげられる。この具体例としては、例えばトリメチロールプロパン(メタ)トリアクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)トリアクリレート等を挙げることができる。4官能(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えばペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等があげられる。2~4官能(メタ)アクリル系モノマーの樹脂組成物中の含有割合は15~25重量%が好ましく、特に好ましくは20~25重量%である。

【0014】本発明のエネルギー線硬化型樹脂組成物には、例えば紫外線硬化型とするための場合等、必要に応じ光重合開始剤を含有することができる。光重合開始剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1,2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、3級アミン類等の促進剤と併用することもできる。光重合開始剤の樹脂組成物中の含有割合は好ましくは0.5~10重量%、より好ましくは2~7重量%程度である。

【0015】本発明のエネルギー線硬化型樹脂組成物を製造するには、例えば上記の各成分を、必要に応じ溶剤を使用して、混合(溶解又は分散)すればよい。溶剤としては、例えばトルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、イソプロピルアルコール等があげられる。尚、本発明のエネルギー線硬化型樹脂組成物には、さらに性能改良のため、本来の特性を変えない範囲で、非反応性化合物(例えば、アクリルポリマー、スチレンポリマー等)、消泡剤、レベリング剤、帯電防止剤、難燃剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、カップリング剤、重合禁止剤等を含有せしめ最適化を図ることもできる。

【0016】本発明のトリアセチルセルロースフィルムは上記のエネルギー線硬化型樹脂組成物の硬化膜層を、少なくともその片面に有する。この硬化膜層は該組成物中に光拡散材が存在しない場合にハードコート層と呼ばれ、該組成物中に光拡散材が存在する場合にノングレア層と呼ばれる。この硬化膜層を有する本発明のトリアセチルセルロースフィルムを得るには、マイクログラビアクォーター、グラビアクォーター、メイヤーバークォーター、

ディップコーター等の塗工装置を使用してトリアセチルセルロースフィルムの表面に上記のエネルギー線硬化型樹脂組成物を、乾燥後の厚さが2~7 $\mu\text{m}$ 、好ましくは3~5 $\mu\text{m}$ 程度になるように塗布し、次いでエネルギー線を照射すればよい。トリアセチルセルロースフィルムの厚さは50~200 $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0017】本発明のトリアセチルセルロースフィルムは、上記のエネルギー線硬化型樹脂組成物の硬化膜層の上に反射防止層、例えば低屈折率のフッ素系樹脂、二酸化珪素や金属化合物の薄膜を多数積層した多層反射防止膜(この多層反射防止膜上にさらにフッ素系樹脂を形成してもよい)、を形成することも可能である。光干渉効果によって反射光を低減するように光学設計された上記の層を設けることで、ハードコート層、ノングレア層表面で散乱する反射光を低減し、透過光を増加させることができる。従って、表示体等に用いた場合、この効果により、より鮮明な、見やすい表示画面となり好ましい。

【0018】本発明の偏光板は、例えば偏光子の片面に上記のハードコート層、必要に応じノングレア層及びそれらに反射防止層、を施したトリアセチルセルロースフィルムを、もう一方の面に単なるトリアセチルセルロースフィルムを接着剤で貼り張り合わせることで得られる。また本発明の楕円偏光板は、例えば上記の偏光板と位相差板を貼り合わせることで得られる。

【0019】本発明で得られるトリアセチルセルロースフィルムから構成された偏光板は、ポリビニルアルコールより形成される偏光子との接着を改善するためのプライマー処理等を特別に施す必要はない。またノングレア層を設ける際も、TACとの親和性が強いセルロース系樹脂を用いていることより密着性の低下を無視することができる。

【0020】本発明の液晶表示装置は、例えば上記の偏光板または楕円偏光板を表示体の前面に配置することにより得られる。この液晶表示装置の画面は、耐擦傷性に優れ、さらに外光の反射防止機能を有する。

【0021】

【実施例】本発明を実施例、比較例により具体的に説明するがこれに限定されるものではない。尚、実施例、比較例において部は重量部を意味する。

【0022】実施例1

厚さ80 $\mu\text{m}$ のトリアセチルセルロース上に下記樹脂組成物を、ディップコート方式により2m/minの塗工速度でドライ換算で3.5g/m<sup>2</sup>を塗布し、溶剤を蒸発後、80W/cmの高圧水銀ランプを用いて紫外線を照射、硬化させハードコート層を形成し、本発明のトリアセチルセルロースフィルムを得、ハードコート層の鉛筆硬度を測定した。又、この本発明のフィルムのトリアセチルセルロース面に粘着層を設けガラス板に貼合わせたものを80℃-90%RHの湿熱条件下での密着性を評価した。鉛筆硬度の評価はJIS K5400に準じ

で行った。密着性の評価はJ I S K 5 4 0 0 碁盤目テ \* 経過後の密着性を判定した。結果は表1に示す。  
ープ法(すきま間隔1mm)に基づき実施し、一定時間\*

(クリアーハードコート樹脂組成物)

・ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	53部
・トリメチロールプロパントリアクリレート	25部
・テトラヒドロフルフリルアクリレート	22部
・エチルヒドロキシエチルセルロース	4.0部
・光重合開始剤	5.0部
・トルエン	120部

#### 【0023】実施例2

実施例1の樹脂組成物に疎水処理シリカ(コールターカウンター法による平均粒子径1.5 $\mu$ m)を溶剤を除いた重量部に対して7.5部添加した以外は実施例1に準じて実施し、ノングレア層をトリアセチルセルロースフィルム上に形成しし、本発明のトリアセチルセルロースフィルムを得、ハードコート層の鉛筆硬度を測定した。又、この本発明のフィルムのトリアセチルセルロース面に粘着層を設けガラス板に貼合わせたものを80℃-90%RHの湿熱条件下での密着性を評価した。結果は表1に示す。

#### 10※【0024】比較例1

実施例1の樹脂組成物中のエチルヒドロキシエチルセルロースを除いた以外は、実施例1に準じて実施した。結果は表1に記載す。

#### 【0025】比較例2

実施例2の樹脂組成物中のエチルヒドロキシエチルセルロースの重量部を1.0部とした以外は、実施例2に準じて実施した。結果は表1に記載す。

#### 【0026】

#### 【表1】

※20

表1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
鉛筆硬度	3H	3H	3H	3H
密着性				
経 100 時間	100/100	100/100	0/100	100/100
過 250 時間	100/100	100/100	-	0/100
時 500 時間	100/100	100/100	-	-
間 750 時間	100/100	100/100	-	-

#### 【0027】

【発明の効果】本発明のエネルギー線硬化型樹脂組成物 30 は、ハードコート性を低下させることなく、支持体であ★

★るトリアセチルセルロースフィルムとの密着性を大幅に改善することができ、耐久性等の信頼性を大きく向上することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 4/02	P D R		C 0 9 D 4/02	P D R
G 0 2 B 1/10			G 0 2 B 5/30	
			G 0 3 F 7/004	5 1 1
G 0 3 F 7/004	5 1 1			7/027
	5 0 2		G 0 2 B 1/10	5 0 2
// C 0 8 K 3:36				Z